

009154430

WPI Acc No: 1992-281872/199234

Fibrillated polyolefin material - contains fibrils having a set dia. and are orientated in one direction and has high strength, good adhesivity and flexibility

Patent Assignee: NIPPON OIL KK (NIOC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4194068	A	19920714	JP 90314111	A	19901121	199234 B
JP 2672188	B2	19971105	JP 90314111	A	19901121	199749

Priority Applications (No Type Date): JP 90314111 A 19901121

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 4194068 A 11 D04H-013/02

~~JP 2672188 B2 9 D04H-013/02~~ Previous Publ. patent JP 4194068

Abstract (Basic): JP 4194068 A

Polyolefin material is fibrillated and the fibrils have a dia. of 0.1-50 microns and are oriented in one direction.

To prepare the material, polyolefin having super-high mol. wt. is rolled and/or drawn. Then it is treated with ultrasonic wave. The polyolefin to be used is pref. a homo- or co-polymer of (alpha)olefin having 2-12C, pref. 2-8C (in copolymerisation, olefins having different numbers of carbon atom are used). The mol. wt. is pref. 0.9-9 million. The ultrasonic wave treatment is carried out in water pref. with 20-200 kHz wave of 10-50 kW/100 ml water at 20-65 deg.C for 10-60 min.

USE/ADVANTAGE - A sheet of this polyolefin has a tensile strength as high as 1-2.5 GPa. Polyolefin materials of high strength have already been known, but the material proposed here is better in flexibility and adhesiveness to other polymer materials. 009154430

WPI Acc No: 1992-281872/199234

Fibrillated polyolefin material - contains fibrils having a set dia. and are orientated in one direction and has high strength, good adhesivity and flexibility

Patent Assignee: NIPPON OIL KK (NIOC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4194068	A	19920714	JP 90314111	A	19901121	199234 B
JP 2672188	B2	19971105	JP 90314111	A	19901121	199749

Priority Applications (No Type Date): JP 90314111 A 19901121

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 4194068 A 11 D04H-013/02

JP 2672188 B2 9 D04H-013/02 Previous Publ. patent JP 4194068

Abstract (Basic): JP 4194068 A

Polyolefin material is fibrillated and the fibrils have a dia. of 0.1-50 microns and are oriented in one direction.

To prepare the material, polyolefin having super-high mol. wt. is rolled and/or drawn. Then it is treated with ultrasonic wave. The polyolefin to be used is pref. a homo- or co-polymer of (alpha)olefin having 2-12C, pref. 2-8C (in copolymerisation, olefins having different numbers of carbon atom are used). The mol. wt. is pref. 0.9-9 million. The ultrasonic wave treatment is carried out in water pref. with 20-200 kHz wave of 10-50 kW/100 ml water at 20-65 deg.C for 10-60 min.

USE/ADVANTAGE - A sheet of this polyolefin has a tensile strength as high as 1-2.5 GPa. Polyolefin materials of high strength have already been known, but the material proposed here is better in flexibility and adhesiveness to other polymer materials.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

第2672188号

(45) 発行日 平成9年(1997)11月5日

(24) 登録日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	F I
	D04H 13/02	D04H 13/02	
	B29C 55/18	B29C 55/18	
	71/04	71/04	
	D01F 6/04	D01F 6/04	Z
	D06M 10/02	D06M 10/00	D

請求項の数2 (全9頁)

(21) 出願番号	特願平2-314111
(22) 出願日	平成2年(1990)11月21日
(65) 公開番号	特開平4-194068
(43) 公開日	平成4年(1992)7月14日

(73) 特許権者	99999999 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
(72) 発明者	岩波 駿修 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本 石油株式会社中央技術研究所内
(72) 発明者	小林 征三 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本 石油株式会社中央技術研究所内
(72) 発明者	磯江 陸 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本 石油株式会社中央技術研究所内
(74) 代理人	弁理士 若林 忠
審査官	松尾 正登

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フィブリル化ポリオレフィン材料の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】超高分子量ポリオレフィンを圧延および/または延伸したのち、超音波処理して同一方向に直径0.1~50μmのフィブリル構造を生ぜしめることを特徴とするフィブリル化ポリオレフィン材料の製造方法。

【請求項2】圧延および/または延伸が溶媒に溶解させることなくまた溶融工程を経ることのない固相状態において行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はフィブリル化ポリオレフィン材料の製造方法に関し、詳細には、高強度かつ柔軟性を有し、しかも他材料との積層化が容易なフィブリル化ポリオレフィン材料の製造方法に関する。

2

【従来技術および発明の解決しようとする課題】

超高分子量ポリオレフィンをシートまたはテープに成形しこれを延伸することにより、高強度・高弹性率ポリオレフィン材料が得られることが知られている。例えば、特開昭59-130313号公報には、超高分子量ポリエチレンとワックスを溶融混合しこの混練物を押し出し、冷却固化後、延伸することが記載されている。また、特開昭60-101032号公報には、超高分子量ポリエチレン溶液を冷却して得られるゲル状物を圧縮成形し、次いで延伸することが記載されている。さらに、特開昭63-66207号公報には、超高分子量ポリエチレンを融点以下の温度で圧縮成形し、かかる後圧延成形し延伸する方法が記載されている。

これらの方法で得られる超高分子量ポリエチレンシート、テープまたは繊維等の材料は軽量かつ高強度で耐

水性に優れていることから、これらを組り合わせて海洋ロープにしたり、製織してオープンクロスとし、防爆シート等の用途に供されている。

しかしながら、これらのロープあるいはオープンクロスは、高強度であるが、同時に弾性率が高いために柔軟性に欠けるという難点があった。

また、これらの延伸シートまたはテープにマトリックス用樹脂を積層し積層体とする場合、あるいは他の材料と複合化を図る場合、樹脂あるいは他材料との接触面積が限られているために、充分な接着強度が得られないという問題点があった。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記の問題点を解決すべく試験検討した結果、特定のポリオレフィンを圧延および/または延伸したのち、超音波処理することにより、有用なフィブリル化ポリオレフィン材料が得られることを見出し、特にかかるフィブリル化ポリオレフィン材料が高強度かつ柔軟性を有し、他材料との接着性に優れる等の特徴を有することを見出して、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、超高分子量ポリオレフィンを圧延および/または延伸したのち、超音波処理することを特徴とする同一方向に直径0.1~50μmのフィブリル構造を生ぜしめることを特徴とするフィブリル化ポリオレフィン材料の製造方法に関する。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明におけるフィブリル化ポリオレフィン材料は、直径0.1~50μm、好ましくは、0.5~30μm、さらに好ましくは、1~20μmのフィブリルを同一方向に配列しているものである。かかる配列方向は、通常、ポリオレフィン材料を製造する際の圧延または延伸方向と同一である。

本発明のフィブリル化ポリオレフィン材料は、超高分子量のポリオレフィンを圧延および/または延伸したのち、超音波処理することにより、容易に製造される。以下、製造工程について詳述する。

#### 1) 超高分子量ポリオレフィン

本発明で用いる超高分子量ポリオレフィンとしては、炭素数2~12、好ましくは、2~8のα-オレフィンの単独重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1等、あるいは互いに炭素数の異なるα-オレフィン同士の2元以上の共重合体、例えば、エチレンと炭素数3~12、好ましくは3~8のα-オレフィン(例えば、プロピレン、ブテン-1、4-メチルベンチ-1、ヘキセシ-1等)との共重合体(α-オレフィン含量は、通常、10モル%以下、好ましくは0.01~5モル%)、プロピレンと炭素数4~12のα-オレフィンとの共重合体等が例示できる。また、コモノマーとして、ジエン類、例えばブタジエン、1,4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン等をさらに併用して得られる共重合体等も例示できる。

本発明の超高分子量ポリオレフィンは、通常、分子量が50万~1200万、好ましくは、90万~900万であり、例えば、ポリエチレンまたはエチレン・α-オレフィン共重合体の場合、粘度平均分子量が50万~1200万、好ましくは、90万~900万、さらに好ましくは120万~600万の範囲であり、135°Cデカルボン化における極限粘度により表記すれば、5~60dl/g、好ましくは8~40dl/g、さらに好ましくは10~30dl/gであるいわゆる超高分子量ポリエチレンであることが好ましい。

ポリオレフィンの分子量が50万より小さいと延伸物または圧延物の機械的性が悪くなる場合があり、また、1200万を越えると圧縮成形、圧延および延伸を行う場合の加工性が悪くなる場合がある。

また、これらの超高分子量ポリオレフィンの形状は特に限定されないが、通常、顆粒状、粉末状のものが好ましく用いられ、例えば粒径が2000μm以下、好ましくは1~2000μm、さらに好ましくは10~1000μmが望ましい。また、その粒径分布は狭い方が圧縮成形時において欠陥部が少なく、均質なシート、フィルム状物が得られる点で好ましい。

本発明で使用される上記の性状を有する超高分子量ポリオレフィンは、周期律表IV~VI族の遷移金属元素を含む化合物のうち、少なくとも一種の化合物を含有する触媒成分と、必要に応じて有機金属化合物とを組合せてなる触媒の存在下に、α-オレフィンを重合または共重合することにより得られる。

触媒成分を構成するところの周期律表IV~VI族の遷移金属を含む化合物としては、具体的にはチタン化合物、バナジウム化合物、クロム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物等が好適である。また、これらの化合物を複数種組合せて用いてもよい。

チタン化合物としては、チタンのハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、ハロゲン化酸化物等を挙げることができ、4価のチタン化合物と3価のチタン化合物が好適である。4価のチタン化合物としては具体的には一般式



(ここでRは炭素数1~20好ましくは1~12のアルキル基、またはアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。nは0≤n≤4である。)で示されるものを挙げることができ、特に四塩化チタンが好ましい。

3価のチタン化合物としては三塩化チタン等の三ハロゲン化チタンが挙げられ、また、一般式



(ここでRは炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。mは0≤m≤4である。)で示される4価のハロゲン化アルコキシチタンを周期律表I~III族金属の有機金属化合物により還元して得られる3価のチタン化合物が挙げられる。

これらのチタン化合物のうち、4価のチタン化合物が特に好ましい。

バナジウム化合物としては、バナジウムのハロゲン化合物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、ハロゲン化酸化物を挙げることができ、具体的には、四塩化バナジウム等の四ハロゲン化バナジウム、テトラエトキシバナジウムの如く4価のバナジウム化合物、オキシ三塩化バナジウム、エトキシジクロルバナジル、トリエトキシバナジル、トリブトキシバナジルの如き5価のバナジウム化合物、三塩化バナジウム、バナジウムトリエトキシドの如き3価のバナジウム化合物が挙げられる。

さらに上記チタン化合物またはバナジウム化合物を1種以上の電子供与性化合物で処理してもよい。電子供与性化合物としては、エーテル、チオエーテル、チオールホスフィン、スチビン、アルシン、アミン、アミド、ケトン、エステル等を挙げることができる。

また、チタン化合物またはバナジウム化合物はマグネシウム化合物と併用してもよい。併用されるマグネシウム化合物としては、金属マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等、また、ケイ素、アルミニウム、カルシウムから適ばれる金属とマグネシウム原子とを含有する複塩、複酸化物、炭酸塩、塩化物あるいは水酸化物等、さらにはこれらの無機質固体化合物を含酸素化合物、含硫黄化合物、芳香族炭化水素、ハロゲン含有物質で処理または反応させたもの、また、ケイ素、アルミニウムを含有する酸化物に、上記のマグネシウム化合物を含有させたもの等が挙げられる。

チタン化合物またはバナジウム化合物とマグネシウム化合物を併用する場合、両者の接触方法としては、特に制限はなく、公知の方法を採用することができる。

上記の含酸素化合物としては、例えば水、アルコール、フェノール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、ポリシロキサン、酸アミド等の有機含酸素化合物、金属アルコキシド、金属のオキシ塩化物等の無機含酸素化合物を例示することができる。含硫黄化合物としては、チオール、チオエーテルの如き有機含硫黄化合物、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫酸の如き無機含硫黄化合物を例示することができる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、アントラゼン、フェナントレンの如き各種単環および多環の芳香族炭化水素化合物を例示することができる。ハロゲン含有物質としては、塩素、塩化水素、金属塩化物、有機ハロゲン化合物の如き化合物等を例示することができる。

他の触媒系の例としては、いわゆるグリニヤ化合物等の有機マグネシウム化合物とチタン化合物との反応生成物を用い、これに有機アルミニウム化合物を組合せた触媒系を例示することができる。

また他の触媒系の例としては、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 等の無機酸

化物と前記少なくともマグネシウムおよびチタンを含有する固体触媒成分を接触させて得られる固体物質を用い、これに有機アルミニウム化合物を組合せたものを例示することができる。

これらの触媒系において、チタン化合物を有機カルボン酸エステルとの付加物として使用することもでき、また前記したマグネシウムを含む無機固体化合物を有機カルボン酸エステルと接触処理させたのち使用することもできる。また、有機アルミニウム化合物を有機カルボン酸エステルとの付加物として使用しても何ら支障がない。さらには、あらゆる場合において、有機カルボン酸エステルの存在下に調整された触媒系を使用することも何ら支障なく実施できる。

クロム化合物としては、具体的には三酸化クロムまたは焼成によって少なくとも部分的に酸化クロムを形成する化合物を無機酸化物担体に担持させたフィリップス触媒と称される触媒を挙げることができる。無機酸化物担体としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、トリニアあるいはこれらの混合物が挙げられるが、シリカ、シリカーアルミナが好ましい。

担持するクロム化合物としてはクロムの酸化物、または焼成によって少なくとも部分的に酸化クロムを形成する化合物、例えばクロムのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、アルコラート等が挙げられ、具体的には三酸化クロム、塩化クロミル、重クロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、硝酸クロム、酢酸クロム、クロムアセチルアセトナート、ジターシリブチルクロメート等が挙げられる。

担体にクロム化合物を担持させる方法としては、含浸、溶媒留去、昇華等の公知の方法によって行うことができ、使用するクロム化合物の種類によって適当な方法を用いればよい。担持するクロムの量は、担体に対するクロム原子の重量%で0.1~10重量%、好ましくは0.3~5重量%、さらに好ましくは0.5~3重量%である。

以上のようにしてクロム化合物を担持した担体を焼成して活性化を行う。焼成活性化は一般に水分を実質的に含まない非還元性雰囲気、例えば酸素存在下に行われるが、不活性ガスの存在下あるいは減圧下で行ってもよい。好ましくは乾燥空気が用いられる。焼成は、温度450°C以上、好ましくは500~900°Cで数分~数時間、好ましくは0.5~10時間行う。焼成時は充分に乾燥空気を用い、流動状態下で活性化を行うのが好ましい。

なお、担持もしくは焼成時にチタネート類やフッ素含有塩類等を添加して、活性等を調節する公知の方法を併用してもよい。

また、このクロム化合物を担持した触媒を一酸化炭素、エチレン、有機アルミニウム等で還元して用いてもよい。

ジルコニア化合物またはハフニウム化合物としては、例えば共役π電子を有する基を配位子としたジルコ

ニウム化合物またはハフニウム化合物等が挙げられ、一般式、

$R^1, R^2, MR^3, R^4$ 。

(ここで、Mはジルコニウムまたはハフニウム原子を示し、 $R^1, R^2, R^3$  および  $R^4$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素残基、ハロゲン原子または水素原子を示す。なお、 $R^1, R^2, R^3, R^4$  のうち少なくとも一つは炭化水素残基である。a, b, c および d は  $a + b + c + d = 4$  なる条件式を満たすものである) で表わされる化合物が具体的に挙げられる。式中の炭化水素残基としてはアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルカジエニル基、含硫黄炭化水素残基、含窒素炭化水素残基または含リン炭化水素残基等であることが好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、オレイル基等が例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基等が例示され、シクロアルキル基としては、シクロペニチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、ビシクロノニル基等が例示され、アラルキル基としてはベンジル基、ネオファイル基等が例示される。

シクロアルカジエニル基としては、例えば、シクロペニタジエニル基、メチルシクロペニタジエニル基、エチルシクロペニタジエニル基、ジメチルシクロペニタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基等を例示することができ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が例示される。含硫黄炭化水素残基としては、チオエチル基、チオフェニル基等が例示され、また、含窒素炭化水素残基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジブロピルアミド基等が例示される。

その他ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソブロペニル基、1-ブテニル基等の不飽和脂肪残基やレタロヘキセニル基等不飽和脂環式基についても例示することができる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素等を例示することができる。

これらのジルコニウム化合物またはハフニウム化合物を前述の無機酸化物担体に担持させて用いることももちろん可能である。

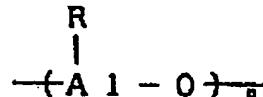
本発明の超高分子量ポリオレフィン粉末の製造方法に用いる有機金属化合物としては、チグラー型触媒の一成分として知られている周期律表 I ~ IV 族の有機金属化合物を使用できるが、一般式

$R_n AlX_n$ 。

(ただし R は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基またはアルコキシル基、X はハロゲン原子、n は  $0 < n \leq 3$ 、なお、N が 2 の場合、各 R は同一でも異なるてもよい) で示される有機アルミニウム化合物、および一般式

(ただし R は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、二者同一でもまた異なるてもよい) で示される有機亜鉛化合物が好ましく、またこれらの混合物でもよい。

有機アルミニウム化合物としては、例えばトリエチアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヨウヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、モノエトキシジアルキルアルミニウム、ジエトキシモノアルキルアルミニウム等が挙げられ、また、トルアルキルアルミニウムと水との反応で得られる一般式



で表わされる化合物 (ここでは R は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を、n は  $2 \leq n \leq 100$ 、好ましくは  $2 \leq n \leq 50$  を示す) 等を用いることもできる。

有機金属化合物の使用量は特に制限はないが通常遷移金属化合物に対して 0.1 ~ 1000 mol 倍使用することができる。

重合反応は実質的に酸素、水等を絶たた状態で気相状態または前記触媒に対して不活性溶媒、例えばブタン、イソブタン、ベンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族系炭化水素、シクロペニタン、シクロヘキサン等の脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族系炭化水素、石油留分等の存在下、またはモノマー自体を溶媒として行われる。重合温度は生成する超高分子量ポリオレフィンの融点未満、通常 -20 ~ 110 °C、好ましくは 0 ~ 90 °C の範囲であることが望ましい。

30 重合温度が得られる超高分子量ポリオレフィンの融点以上の場合は、後工程である延伸段階において、20 倍以上に延伸することができなくなり好ましくない。

重合圧力は通常 0 ~ 70 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは 0 ~ 60 kg/cm<sup>2</sup> G の範囲である。

分子量の調節は重合温度、重合圧力、触媒の種類、触媒成分のモル比、重合系中への水素添加等の重合条件を変化させることにより可能であり、特に制限はない。

もちろん、水素濃度、重合温度等の重合条件の異なる 2 段階ないしそれ以上の多段階の重合反応も何ら支障なく実施できる。

かくして、粉末状の超高分子量ポリオレフィンが得られる。

## 2) 压延および/または延伸

かくして得られる超高分子量ポリオレフィン粉末を圧延および/または延伸する方法としては、溶融工程を経たのち圧延および/または延伸する方法、多量の溶媒に溶解したのちシート状のゲル状物とし、かかるのち圧延および/または延伸する方法、および溶媒に溶解させることなくまた溶融工程を経ることのない固相状態において圧延および/または延伸する方法等が挙げられ、特

に、固相状態において圧延および/または延伸する方法の採用が好ましい。

固相状態において圧延および/または延伸する方法としては、前記の超高分子量ポリオレフィン粉末を、ポリオレフィンの融点未満の温度において圧延および/または延伸するものであり、通常、圧延および/または延伸に先立ち、ポリオレフィンの融点未満の温度での圧縮成形工程を経る方法を採用することが好ましく、圧縮成形後、圧延し、かかるのち延伸する方法を採用することが最も好ましい。

圧縮成形の方法は、特に限定されるものではなく、バッチ式、連続式のいずれでもよい。バッチ式圧縮成形方法としては、スライド式、回転式等の各種の機械を用いる方法が挙げられる。連続式圧縮成形方法としては、種々の方法があり、例えば、上下に対向した一対のエンドレスベルトの間に前述の混合物を挟み、エンドレスベルトを移動させつつ圧縮成形する方法等が挙げられる。本発明においては、作業性、長尺材料の生産性から連続式の採用がより好ましい。

かかる連続式の圧縮成形工程についてさらに詳細に説明する。まず、用いる装置の一つの具体例である第1図に基づき簡略に説明する。

この装置は、基本的にはロール1～4により張力がかけられた上下に対向させた一対のエンドレスベルト5,6と、このエンドレスベルトを介し、粉末材料を加圧するための加圧プレート7と、加圧プレートとエンドレスベルトとの間に回転自在で互いに連結されたローラー群8とからなる加圧手段を有している。

本発明における加圧手段は、エンドレスベルトの内側に設けられた加圧プレートおよび加圧プレートとエンドレスベルトとの間に回転自在な互いに連結されたローラー群からなる。加圧プレートとエンドレスベルトとの間に介在させる回転自在な互いに連結されたローラー群としては、そのローラー群におけるローラーの回転軸がエンドレスベルトの進行方向にほぼ垂直に配置され、かつ相互に接触しない程度に密接させて多数配列させたものが適当である。

これらのローラーは、両端の中心軸がそれぞれチェーン9で固定され、加圧プレートの前後に配設したスプロケット10にこのチェーンを噛み合わせることにより、ローラー群をエンドレスベルトの走行速度の1/2程度の速度で走行させるのがよい。

このローラー群はエンドレスベルトと加圧プレートとの間にフレーム等に固定して介在させてよい。

加圧プレートとしては、ローラー群に接する面が平滑であり、かつ圧力に均一に伝達できるものである限り特に制限されない。

加圧プレートのエンドレスベルト走行方向の長さは、特に制限されないが通常30～400cm、好ましくは50～200cm程度が適当である。

加圧プレートは、エンドレスベルトを介して超高分子量ポリオレフィン粉末を加圧することが、第1義的な役割であるが、同時に被圧縮物の加熱手段としても使用することも可能である。また、第2図に示すように、加圧プレート内に加熱手段11を配設し、加圧プレートからローラー群、エンドレスベルトを経て被圧縮物を加熱したり、第1図に示すようにエンドレスベルトに近接させて予備加熱器12を配設して加熱するのが実際的に便宜である。

加圧プレートへの加熱手段11の配設態様としては、断熱部13を設けた上で加圧プレート内に電熱ヒーターを埋め込んでもよいし、加圧プレート内に熱媒体の循環流路を配設して熱媒体を用いて加熱してもよい。

この例示された装置を用いて本発明の製造方法を実施するには、まず、ホッパー14内に投入された超高分子量ポリオレフィン粉末を下方のエンドレスベルト6上に落と下させる。

エンドレスベルトの走行速度は、加圧プレートの長さ、圧縮条件にも依存するが、通常は10～500cm/min、好ましくは50～200cm/min程度が適当である。エンドレスベルト上に乗った超高分子量ポリオレフィン粉末は、ドクターブレードにより所定の断面形状となし、必要により加熱器により予備加熱された後、上下のエンドレスベルトによる挾圧部まで移動され、次いでローラー群と加圧プレートとが配設された圧縮部へ移行される。ここで、油圧シリンダー（図示せず）からの圧力が油圧ピストン15、加圧プレート7へと伝達され、さらにローラー群、エンドレスベルトを経て被圧縮物に圧縮力が加えられる。この時、加熱体からの熱も同様にローラー群、エンドレスベルトを経て被圧縮物に伝達され、被圧縮物の温度が所定の温度に保持される。

このようにして圧縮成形されたシートは、ロール部を通過した後、エンドレスベルトから離れる。このようにして圧縮成形シートが連続的に成形される。

本発明における圧縮成形時の圧力は広い範囲内において選定され得るが、通常、0.01MPa～2GPa、好ましくは1～500MPaの範囲内において選定されることが望ましい。特に連続式の場合には、方法を適宜選択することにより、通常0.01～10MPa、好ましくは0.1～5MPa程度の低圧力で充分な圧縮成形が可能となる場合がある。また、圧縮成形時の温度は超高分子量ポリエチレンの融点未満の温度であることが好ましく、通常20℃～融点未満、好ましくは90～140℃、さらに好ましくは110～135℃の範囲である。

次に、圧延工程について説明する。圧延方法としては、オール圧延等の公知の方法を用いることができ、超高分子量ポリオレフィンあるいは前記超高分子量ポリオレフィン圧縮成形シートを溶融させることなく固相状態に保持したまま回転方向の異なる圧延ロールにより挾圧して圧延シートまたはフィルムが得られる。この時、圧

延操作により材料の変形比は広く選択することができ、通常、圧延効率（圧延後の長さ／圧延前の長さ）で1.2～20、好ましくは1.5～10の範囲とするのが望ましい。この時の温度としては、通常20℃以上本発明で用いる超高分子量ポリエチレン粉末の融点未満、好ましくは250℃以上該融点未満、さらに好ましくは90～140℃、特に好ましくは110～135℃の範囲の温度で圧延操作を実施することが望ましい。もちろん、上記圧延操作を一回以上多段圧延することもできる。

延伸方法としては、種々の方法があり、その方法としては本発明の目的を損なわない限り特定されないが、例えばまず、加熱手段としては熱風延伸、シリングー延伸、ロール延伸、熱板延伸等がある。また延伸張力をかける手段としてニップロール間で延伸したりクローバーロール、多段ロール間で張力をかけたり、ネルソンローラ方式で延伸張力を保持しながら延伸することも可能である。

温度は、被延伸物の融点未満の範囲内、通常20～160℃、好ましくは60～150℃、さらに好ましくは90～145℃で行われる。また、延伸工程も一段だけでなく多段で行うこともできる。この場合、一段目より二段目のほうを高い温度で行うのが望ましい。

延伸速度は、引張延伸の方法、ポリマー分子量、組成比により異なるので、適宜に選択可能であり、通常1mm/min～500mm/minの範囲である。特に回分式延伸の場合は、通常、1～500mm/min好ましくは1～100mm/min、さらに好ましくは5～50mm/minの範囲である。また、連続延伸の場合は、通常0.1～500mm/min、好ましくは1～200mm/min、さらに好ましくは10～200mm/minの範囲内である。一般に経済性を考慮すれば、高速度の設定がより望ましい。

延伸倍率は、高倍率にするほど高強度製品が得られるため、できるだけ延伸倍率を高めることが望ましく、通常1.5～50倍、好ましくは2～40倍、さらに好ましくは2～30倍である。また圧延と延伸とを組合わせる場合には、圧延および延伸のトータル延伸倍率が、通常20倍以上、好ましくは50倍以上、さらに好ましくは80～200倍とすることが望ましい。

このような固相状態における延伸法を適用し、超高分子量ポリエチレンを原料として用いた場合では、引っ張り強度が、通常0.7GPa以上、一般的には1.5GPa以上、さらに一般的には2GPa以上であり、また引っ張り弾性率は、60GPa以上、一般的には80GPa以上、より一般的には120～150GPaの範囲であるポリエチレン延伸材料（未フィブリル化）が得られる。

なお、前述した通り、超高分子量ポリオレフィン粉末を溶剤にとかしてシート状のゲル状物としたものをロール圧延し、かかるのち引張延伸するか、またはこのゲル状物を引張延伸することによって延伸ポリオレフィンを製造することができる。この場合のロール圧延および

引張延伸の条件は上記の条件と同様であることが好ましい。

### 3) 超音波処理の方法

この発明のフィブリル化ポリオレフィン材料は、前記の延伸ポリオレフィンを、超音波処理することにより得られるものであり、以下にその超音波処理の条件を示す。

超音波を伝達する媒体は、超高分子量ポリオレフィンに対して膨潤、溶解作用を有しないものであれば特に制限されないが、例えば、水やメタノール、エタノール、iso-ブロビルアルコール等のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等が挙げられ、経済性の面から通常、水が好ましく用いられる。使用する超音波の発振周波数は、通常20～500kHz、好ましくは20～300kHz、さらに好ましくは20～200kHzである。出力は使用する延伸物の形態や処理量によって異なるが、通常、媒体液100mlに対して1W～100W、好ましくは10W～75W、さらに好ましくは10W～50Wが好ましい。処理温度は、通常、5～80℃、好ましくは10～70℃、さらに好ましくは20～65℃の範囲であり、処理時間は、通常、1分～5時間、好ましくは5分～2時間、さらに好ましくは10分～1時間の範囲である。

超音波処理の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、超音波伝達媒体で満たされた槽の中に複数のロールを浸漬し、これらのロールに試料を沿わせて、この槽の中で所定の時間試料が滞留できるようなロール速度を選んで、超音波処理する方法が挙げられる。

なお、ポリオレフィンは極性基がなく、表面が不活性なために、表面への印刷、あるいは接着が一般的に困難である。したがって必要に応じて超音波処理する前、あるいは好ましくは超音波処理後に、延伸シートまたはテープをコロナ放電処理、プラズマ処理、薬品酸化処理、紫外線処理、あるいは火炎処理等の表面処理が行われる。

かくして、フィブリル化ポリオレフィン材料が得られるが、これらは0.1～60μmのフィブリル構造を有しているため、柔軟性を有しつつ著しく増大した表面積を有するため、他樹脂との積層化が容易な材料である。しかも、フィブリル化ポリオレフィン材料は、高強度を有し、通常0.5～3GPa、より一般的には1～2.5GPaの引張強度を有するものである。

### 【実施例】

以下に、具体的に実施例により本発明を詳述するが、この発明はこれらの例示により何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

135℃デカリン中における極限粘度が17.6dl/gであり、融点142℃の超高分子量ポリエチレン粉末を下記の仕様（概略第1図）のダブルベルト式連続圧縮成形機を

用いて温度135°C、圧力約45kgf/cm<sup>2</sup>の条件で、厚さ1.1mm、幅100mmのシートを連続成形した。

圧縮成形機仕様：

1. ロール 径 500 mm 面長 300mm
2. スチールベルト 厚み 0.8mm 幅 200mm
3. 小口径ローラー 径 12 mm 面長 250mm
4. 加圧プレート 長さ 600 mm 幅 200mm

次に、このシートをロール間の間隙65μm、ロール表面温度135°Cの一対のロールの間に供給し、圧延を行い7倍の長さに伸長した。

さらに、得られた圧延シートを幅30mmにスリットしてテープ状とし、下記の仕様の延伸装置を使用して引張延伸を行った。引張延伸は表1の条件で3回繰り返し、合計延伸倍率63倍の延伸材料を得た。

延伸装置仕様：

1. 加熱体

予熱用金属ロール3本、径 250mm φ 面長 200mm

延伸用金属ロール1本、径 125mm φ 面長 200mm

ロール内部に熱媒体用オイルを循環

ロール間距離は何れも30mm

2. 冷却用金属ロール3本、径 250mm φ 面長 200mm

ロール内部に水を循環

3. ニップロール

入口側: 200 φ シリコンゴムロールが余熱用金属ロール2

本に対してニップ

出口側: 200 φ シリコンゴムロールが冷却用金属ロール2

本に対してニップ

表 1

	金属ロール温度 (°C)		ニップロール周速度 (m/分)		延伸倍率 (倍)
	予熱用	延伸用	入口側	出口側	
1回目	135	140	1	3	3
2回目	140	145	4	8	2
3回目	140	145	10	15	1.5
合計					9

前述のポリエチレン延伸材料を長さ500mmに切断し、それに重りをつけて水200mlを満たした300mlのビーカー中に浸漬させる。超音波発生器（発振周波数および出力はそれぞれ40kHzおよび55Wである）水100mlを満たし、上記ビーカーを浸して25°C、30分間超音波処理した。

かくして直径が約1~15μmのフィブリルを同一方向に有するフィブリル化ポリエチレン材料が得られた。このようにして得られたフィブリル化ポリエチレン材料の

一部を切断し、それを電子顕微鏡で観察した像を図3に示した。なお観察倍率は200倍である。

実施例2

135°Cデカルン中における極限粘度が16.7dl/gであり、融点143°Cの超高分子量ポリエチレン粉末を、プレス機により圧力約100kgf/cm<sup>2</sup>、温度130°Cにおいて圧縮成形し、厚さ1.0mm、長さ100mm角のシートを得た。

次に、このシートは、ロール間の間隙50μm、ロール表面温度135°Cの一対のロールの間に供給され圧延されて7倍の長さに伸長した。

この圧延されたシートから幅50mm、長さ100mmの試料片が切り出されて、恒温槽付引張試験機により135°C、引張速度50mm/minの条件下に、さらに原寸の6倍長となる引張延伸を受け、圧延と引張延伸の合計倍率は42倍となって、幅約15mm、厚さ110μmのポリエチレン延伸材料が得られた。

上記のポリエチレン延伸材料を300mmに切断し、それを発振周波数が100kHz、出力が75Wである超音波発生器を用いることと、超音波処理時間が20分であることを除いて実施例1と同様に超音波処理した。その結果、実施例1と同様なフィブリル化延伸材料が得られた。なお、該材料は直径が約0.5~10μmのフィブリルを同一方向に有していた。

比較例1

実施例1において超音波処理を実施しないことを除いて、その他のことは実施例1と同様に行った。得られたポリエチレン延伸材料の電子顕微鏡像写真を第4図に示した。観察倍率は200倍である。

融点の測定法：

30 試料5mgをDSC装置にセットし、昇温速度5°C/分の条件下に測定し、その吸熱ピーク温度が融点とした。

【図面の簡単な説明】

第1図および第2図は本発明において好適に用いられる圧縮成形装置の一例を示す図であり、また第3図および第4図は本発明のフィブリル化ポリオレフィン材料および比較例の方法により得られる材料のフィブリル化された繊維の形状を示す走査型電子顕微鏡写真の一例である。

1~4……ロール、5, 6……エンドレスベルト、

7……加圧プレート、8……ローラー群、

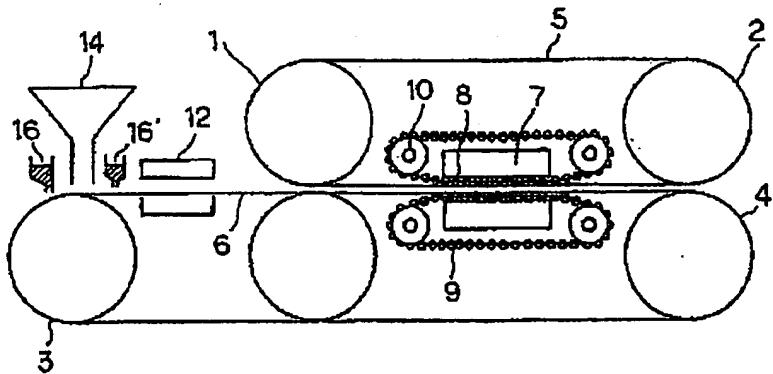
9……チェーン、10……スプロケット、

11……加熱手段、12……予備加熱機、

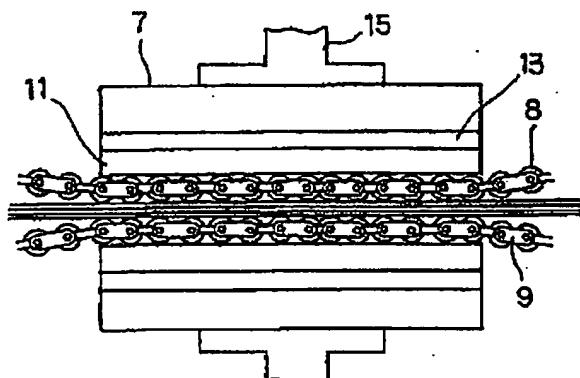
13……断熱部、14……ホッパー、

15……油圧ピストン。

【第1図】



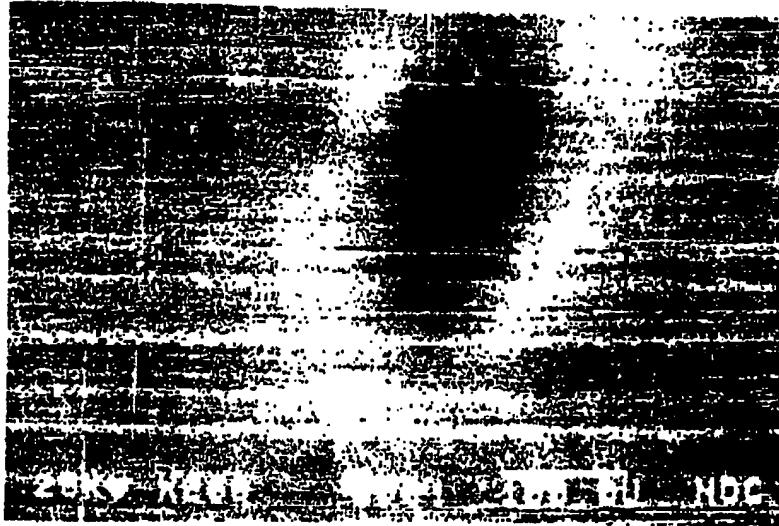
【第2図】



【第3図】



【第4図】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大津 修  
神奈川県横浜市中区千島町8番地 日本  
石油株式会社中央技術研究所内

(56)参考文献 特開 昭60-173155 (J P, A)  
特開 昭60-101032 (J P, A)